



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 300 168 A7

5(51) C 07 C 263/10  
C 07 C 265/14  
B 01 F 5/20

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 07 C / 323 544 E	(22)	21.12.88	(45)	27.05.92
(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, O - 7817 Schwarzheide, DD				
(72)	Stolze, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem., DE; Starosta, Dieter, DE; Scharr, Volker, DE; Gießmann, Manfred, verstorben				
(73)	BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide, DE				
(54)	Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Umsetzung von Diaminodiphenylmethan/Polyamin-Gemisch mit Phosgen zu Polyisocyanaten				

(55) Diaminodiphenylmethan/Polyamin; Phosgen; Polyisocyanate; Verfahren; Vorrichtung; Rückstromverwirbelung; Totwassergebiete; keine festen Nebenprodukte; keine Korrosion; einfacher Aufbau; einfache Handhabung; hohe Belastbarkeit

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden zur großtechnischen Herstellung von Polyisocyanaten angewendet, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, daß durch eine spezielle Verfahrenstechnik und mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung nach einem ökonomischen Verfahren, bei Gewährleistung einer kontinuierlichen einstufigen Umsetzung von MDA/Polyamin mit Phosgen, mit gegenüber dem Stand der Technik vermindertem apparativem Aufwand, bei im Vergleich zum Stand der Technik längerer Laufzeit der Anlage mit einer in seiner Handhabung einfachen Vorrichtung, Polyisocyanate mit hoher Ausbeute hergestellt werden. Im Vergleich zum Stand der Technik soll das Polyisocyanat qualitativ verbessert sein. An den Anlagenausrüstungen und der Vorrichtung sollen keine Korrosionserscheinungen und Versetzungen mit gebildeten festen und halbfesten Nebenprodukten auftreten. Das Verfahren soll sicherheitstechnisch unbedenklich sein und das hergestellte Polyisocyanat soll nachträglich thermisch behandelt werden können. Die eingesetzte Vorrichtung soll in seinem Aufbau einfach sein und eine hohe Belastbarkeit aufweisen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, das spezielle Verfahrensstufen, eine 2stufige Vermischung, Rückvermischungen, spezielle Geschwindigkeiten, spezieller Vorrichtungsaufbau mit entsprechenden Abmessungen und spezieller Anordnung der Zuführungseinrichtungen zu verzeichnen sind.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur kontinuierlichen Umsetzung von Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch mit Phosgen zu Polyisocyanaten bei einem Druck von 2 bis 5 MPa und einer Temperatur von größer 400 K, wobei die Ausgangskomponenten in einem inerten Lösungsmittel gelöst über Einspeisevorrichtungen senkrecht zueinander in eine Reaktionskammer eingetragen werden, **dadurch gekennzeichnet, daß**
  - die Ausgangskomponenten so eingetragen werden, daß 2 diametral angeordnete Flüssigkeitsstrahlen der Phosgenlösung stromaufwärts oberhalb und 2 diametral um 90° zu den erstgenannten versetzte Flüssigkeitsstrahlen der Phosgenlösung stromabwärts unterhalb der Austrittsöffnung für den eingedüsten Flüssigkeitsstrahl der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung in die als Hauptmischkammer (B) fungierende Reaktionskammer eingedüst werden, wobei oberhalb der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischaustrittsöffnung der mengenmäßig kleinere Anteil und stromabwärts unterhalb dieser Austrittsöffnung die Hauptmenge der Phosgenlösung der Hauptmischkammer (B) zugegeben wird,
  - die Ausgangskomponenten über spezielle Zuführungseinrichtungen (A) mit Austrittsgeschwindigkeiten von jeweils 10 bis 80 m/s in die Hauptmischkammer (B) eingedüst werden,
  - die Geschwindigkeit, bezogen auf die Summe der eingedüsten Lösungen in der Hauptmischkammer (B) mindestens 1,5 m/s beträgt,
  - der Strom der Ausgangskomponenten gegen eine am Ende der Hauptmischkammer (B) befindlichen Rückmischeinrichtung (C) geleitet wird,
  - das Reaktionsgemisch daraufhin in 2 Nachmischkammern (D) und dann in eine Beruhigungszone (F) geleitet wird, wobei die Durchtrittsgeschwindigkeit in der ersten Nachmischkammer (D) gleich oder kleiner als in der Hauptmischkammer (B) und in der zweiten Nachmischkammer (D) kleiner als in der ersten Nachmischkammer (D), aber größer als in der Beruhigungszone (F) ist,
  - das Reaktionsgemisch im Anschluß an jede Nachmischkammer (D) erst Rückstromwirbelzonen (E) durchläuft, bevor es in die Beruhigungszone (F) eintritt,
  - in der Beruhigungszone (F) die Durchtrittsgeschwindigkeit auf 0,2 bis 0,9 m/s gesenkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mengenverhältnis der beiden in die Hauptmischkammer (B) eingedüsten Hauptströme der Phosgenlösung 0,4 zu 1 bis 0,55 zu 1, vorzugsweise jedoch 0,55 zu 1, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Austrittsgeschwindigkeit der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung 30 bis 45 m/s und die Austrittsgeschwindigkeit der Phosgenlösung 20 bis 35 m/s betragen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Geschwindigkeit in der ersten Nachmischkammer (D) mit der in der Hauptmischkammer (B) übereinstimmt und in der zweiten Nachmischkammer (D) das 0,6- bis 0,7fache der in der ersten Nachmischkammer (D) beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Geschwindigkeit in der Beruhigungszone (F) 0,35 bis 0,75 m/s beträgt.
6. Vorrichtung zur kontinuierlichen Umsetzung von Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch mit Phosgen gemäß Anspruch 1, bestehend aus einer einseitig verschlossenen, zylindrisch geformten Reaktionskammer, an deren verschlossener Seite Einspeisevorrichtungen in die Reaktionskammer einmünden, wobei die Achse der für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmten Einspeisevorrichtung zentral in Richtung der Längsachse der Reaktionskammer angeordnet ist und die Austrittsquerschnitte der Einspeisevorrichtungen für die Phosgenzuführung in der gleichen Ebene liegen, wie die Zylinderwand der Reaktionskammer, **gekennzeichnet dadurch, daß**
  - die Reaktionskammer aus der Hauptmischkammer (B), deren Verhältnis Durchmesser zu Länge 1 zu 1 bis 1 zu 2 beträgt, besteht,
  - als Einspeisevorrichtungen für die Ausgangskomponenten Düsen eingesetzt werden,
  - 5 Zuführungseinrichtungen (A) vorhanden sind, wobei eine für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung und 4, die symmetrisch paarweise angeordnet sind, für die Phosgenlösung bestimmt sind,

- die Zuführungseinrichtung (A) jeweils aus einer geraden Rohrleitung mit unmittelbar angeschlossener Düse besteht, wobei der Durchmesser der Rohrleitung das 2- bis 5fache des freien Düsenquerschnittes beträgt und die Länge der Rohrleitung mindestens dem 6fachen ihres Durchmessers entspricht,
  - die Achsen von 2 Düsen, die für die Phosgenlösung bestimmt sind, diametral das 0,1- bis 0,2fache stromaufwärts oberhalb und die Achsen der zwei anderen Düsen diametral um 90° zu den erstgenannten versetzt das 0,1- bis 0,2fache des Durchmessers der Hauptmischkammer (B) stromabwärts unterhalb der Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, angeordnet sind,
  - die Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischzuführung bestimmt ist, das 0,3- bis 0,7fache des Durchmessers d der Hauptmischkammer (B) in die Hauptmischkammer (B) hineinragt,
  - die Hauptmischkammer (B) an der Austrittsseite durch eine Rückmischeinrichtung (C), die aus einer Stauscheibe mit einer symmetrisch angeordneten freien Öffnung von 0,25 bis 0,75 d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer (B), besteht, teilweise verschlossen ist,
  - an die Hauptmischkammer (B) 2 zwischen der Rückmischeinrichtung (C) und der Beruhigungszone (F) angeordnete, gerade oder gebogene zylindrische Nachmischkammer (D) angeschlossen sind, wobei die erste Nachmischkammer (D) ein Durchmesser-Längen-Verhältnis von 1 zu 1 bis 1 zu 10 und einen Durchmesser von 1 bis 1,25 d, bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer (B), und die nachfolgende Nachmischkammer (D) ein Durchmesser-Längen-Verhältnis größer 1 zu 10 sowie einen Durchmesser kleiner als der der Beruhigungszone (F), jedoch größer als der der vorgeschalteten Nachmischkammer (D), besitzt,
  - den Nachmischkammern (D) unmittelbar Rückstromwirbelzonen (E), die aus querschnittsverändernden Elementen bestehen, und eine Beruhigungszone (F), bestehend aus einem Rohr mit einem Durchmesser-Längen-Verhältnis von 1 zu 50 bis 1 zu 200 und einem Durchmesser von 1,6 bis 4 d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer (B), angeschlossen sind.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptmischkammer (B) das Verhältnis Durchmesser zu Länge von 1 zu 1,65 hat.
  8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, 0,65 d, bezogen auf die Eintrittsseite, in die Hauptmischkammer (B) hineinragt.
  9. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Öffnung der Stauscheibe 0,5 d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer (B) beträgt.
  10. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Achsen der 2 Düsen, die für den mengenmäßig kleineren Hauptstrom der Phosgenlösung bestimmt sind, diametral 0,15 d oberhalb und die Achsen der 2 anderen Düsen diametral um 90° zu den erstgenannten versetzt 0,15 d unterhalb der Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, angeordnet sind.
  11. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchmesser der 2 in gleicher Ebene diametral angeordneten Düsen für die Phosgenlösung gleich groß sind.
  12. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die erste, unmittelbar an die Rückmischeinrichtung (C) anschließende Nachmischkammer (D) den gleichen Durchmesser wie die Hauptmischkammer (B) hat und das Durchmesser-Längen-Verhältnis 1 zu 2,5 beträgt.
  13. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Nachmischkammer (D) ein Durchmesser-Längen-Verhältnis 1 zu 32 und einen Durchmesser von 1,25 d, bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer (B), hat.
  14. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Durchmesser von 2 d bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer (B) das Durchmesser-Längen-Verhältnis der Beruhigungszone (F) 1 zu 75 beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden zur großtechnischen Herstellung von Polyisocyanaten angewendet, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur kontinuierlichen großtechnischen Herstellung von Polyisocyanaten durch Phosgenierung der entsprechenden primären Amine in flüssiger Phase bei erhöhten Drücken und Temperaturen und Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels sind seit langem bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die Wirtschaftlichkeit dieser unter dem Begriff Heißphosgenierung bekannten Verfahren wird entscheidend durch den notwendigen apparativen Aufwand für die Produktionsanlage, den Bedarf an Roh-, Hilfsstoffen und Energie für die Herstellung der Polyisocyanate und die notwendigen Stillstandszeiten der Produktionsanlage zur Entfernung von in Nebenreaktionen gebildeten Feststoffen bestimmt.

Es ist weiterhin bekannt, daß das bei der äußerst schnell ablaufenden Umsetzung von Amin mit Phosgen gebildete Isocyanat bzw. dessen Vorprodukte wie z. B. Carbamoylchlorid vorzugsweise mit noch nicht umgesetztem Polyamin unter Bildung von Harnstoff enthaltenden festen und halbfesten Nebenprodukten reagieren. Diese Reaktionen sind unerwünscht, da sie die Ausbeute an Isocyanat verringern, die Qualität des Isocyanates mindern und die Anlagenausrüstungen fortschreitend versetzen, so daß der Produktionsprozeß schließlich wegen verminderter Volumenströme und blockierter Wärmeübertragungsflächen zur Reinigung unterbrochen werden muß. Derartige Nebenprodukte und/oder die unvollständige Umsetzung der Polyamine mit Phosgen, können ferner die Qualität der Polyisocyanate so weit herabsetzen, daß z. B. bei der thermischen Behandlung die Viskosität der Polyisocyanate unzulässig ansteigt und/oder Feststoffe gebildet werden. Unplanmäßige Stillstände der Produktionsanlage sowie eine starke Herabsetzung der Anlagensicherheit werden schließlich durch Korrosionsschäden hervorgerufen, wie sie bevorzugt bei dem Heißphosgenierungsprozeß auftreten.

Für die Mischung der Aminlösung mit Phosgen bzw. Phosgenlösung sowie den Ablauf der Phosgenierungsreaktion werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen und Vorrichtungen verwendet.

Die DE-OS 2950216 und DD-AP 147624 beschreiben ein Verfahren und eine Vorrichtung zum innigen Vermischen insbesondere solcher Flüssigkomponenten, die unmittelbar nach ihrer Vermischung eine schnelle chemische Reaktion miteinander eingehen, beispielsweise von Phosgen und Polyamin, in einer Mischkammer.

Hierbei werden die Polyaminlösung als fächerförmiger Spritzstrahl in Richtung der Längsachse und die Phosgenlösung in Form von mindestens zwei fächerförmigen Spritzstrahlen, praktisch senkrecht zum Spritzstrahl der Polyaminlösung in deren Strömungsbahn in eine Mischkammer eingeführt.

Bei der in der DD-PS 132340 beschriebenen Vorrichtung zur Phosgenierung von Aminen zu Mono-, Di- und Polyisocyanaten wird eine Mischvorrichtung verwendet, in der die Polyaminlösung und die Phosgenlösung in mehrere parallele Teilströme aufgeteilt und geführt werden. Dabei wird ein Teil des Monochlorbenzen-Phosgen-Gemisches zentral und um diesen zentralen Strom das Monochlorbenzen-Polyamin-Gemisch geführt, welches wiederum ringförmig vom Monochlorbenzen-Phosgen-Gemisch eingeschlossen ist. Die Bildung der Phasenkontaktfächen zwischen den Reaktionspartnern wird durch die Wahl unterschiedlicher Relativgeschwindigkeiten und wahlweise einsetzbare Drallkörper bewirkt.

Nachteil der beiden vorstehend beschriebenen Vorrichtungen und Verfahren ist, daß die Bildung von Feststoffen und von korrosiv wirkenden Verbindungen, welche häufige Stillstände der Produktionsanlage zwecks Reinigung und Reparatur erfordern, nicht verhindert werden. Ferner entstehen Nebenprodukte, die bei der thermischen Behandlung der Polyisocyanate zu hochmolekularen Produkten, die die Viskosität der Endprodukte erhöhen, weiterreagieren.

Das in der DE-OS 1792660 und in der DD-PS 74252 beschriebene Verfahren verwendet eine Mischdüse für die Vereinigung der in einem Lösungsmittel gelösten Reaktanten.

Aminlösung und Phosgenlösung treffen hierbei rechtwinklig aufeinander. Das Reaktionsgemisch durchläuft nach der Mischdüse einen Rohrreaktor und wird anschließend nach bekanntem Verfahren aufgearbeitet. Nachteilig ist die geringe, konstruktionsbedingte Belastungsbreite der Mischdüse sowie eine erhebliche Nebenproduktbildung, verbunden mit starker korrosiver Beanspruchung der Mischdüse und den ihr nachgeschalteten Ausrüstungen sowie qualitätsminderndem Einfluß auf das Polyisocyanat.

Die nach diesem Prozeß hergestellten Polyisocyanate können nicht durch thermische Behandlung entsprechend dem Stand der Technik aufgearbeitet werden, da ihre Viskosität dabei unkontrolliert ansteigt.

In der DE-OS 3121036 wird die kontinuierliche Herstellung von Isocyanaten durch Einleiten einer Aminlösung in einem von einer Phosgenlösung durchströmten Mischraum mittels Glatzstrahldüse beschrieben. Nachteilig für eine ökonomische Anwendung dieses Verfahrens ist u. a. die verhältnismäßig geringe Isocyanatausbeute und der hohe apparative und energetische Aufwand pro Mengeneinheit erzeugtes Polyisocyanat.

## Ziel der Erfindung

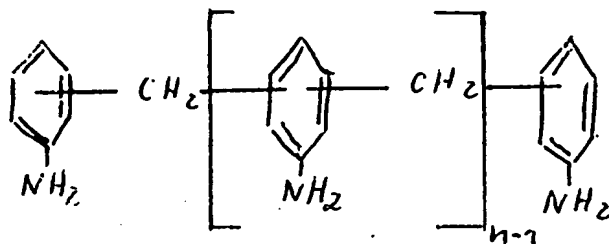
Ziel der Erfindung ist, nach einem ökonomischen Verfahren, bei Gewährleistung einer kontinuierlichen Umsetzung von Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch mit Phosgen, mit gegenüber dem Stand der Technik vermindertem apparativem Aufwand, bei im Vergleich zum Stand der Technik längerer Laufzeit der Anlage mit einer in seiner Handhabung einfachen Vorrichtung, Polyisocyanate mit hoher Ausbeute herzustellen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, durch eine spezielle Verfahrenstechnik und mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung im Vergleich zum Stand der Technik qualitativ verbessertes Polyisocyanat herzustellen, wobei an den Anlagenausrüstungen und Vorrichtungen keine Korrosionserscheinungen und Versetzungen mit gebildeten festen und halbfesten Nebenprodukten auftreten sollen. Das Verfahren soll sicherheitstechnisch unbedenklich sein und das hergestellte Polyisocyanat soll nachträglich thermisch behandelt werden können. Die eingesetzte Vorrichtung soll in ihrem Aufbau einfach sein und eine hohe Belastbarkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Ausgangskomponenten Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch und das Phosgen im stöchiometrischen Überschuß bekannterweise zunächst in inertem Lösungsmittel gelöst und unter einem Druck von 2 bis 5 MPa auf eine Temperatur größer 400 K erhitzt werden und über Einspeisevorrichtungen senkrecht zueinander in eine Reaktionskammer eingetragen werden.

Das Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch weist bekannterweise folgende Strukturformel auf:



worin  $n$  innerhalb der einzelnen Verbindungen eine ganze Zahl gleich/größer 1 ist und  $n$  für die einfachsten Mitglieder dieser Reihe, die isomeren Diaminodiphenylmethane, wie z. B. die 2,4'- und 4,4'-Isomeren den Wert 1 aufweist.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangskomponenten so eingetragen, daß 2 diametral angeordnete Flüssigkeitsstrahlen der Phosgenlösung stromaufwärts oberhalb und 2 diametral um 90° zu den erstgenannten versetzte Flüssigkeitsstrahlen der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung in die als Hauptmischkammer B fungierende Reaktionskammer eingedüst werden, wobei oberhalb der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischaustrittsöffnung der mengenmäßig kleinere Anteil und stromabwärts unterhalb dieser Austrittsöffnung die Hauptmenge der Phosgenlösung der Hauptmischkammer B zugegeben wird.

Die Ausgangskomponenten werden über spezielle Zuführungseinrichtungen A mit Austrittsgeschwindigkeiten von jeweils 10 bis 80 m/s in die Hauptmischkammer B eingedüst. Die Geschwindigkeit, bezogen auf die Summe der eingedüsten Lösungen in der Hauptmischkammer B beträgt mindestens 1,5 m/s. Der Strom der Ausgangskomponenten wird gegen eine am Ende der Hauptmischkammer B befindliche Rückmischeinrichtung C geleitet.

Das Reaktionsgemisch wird daraufhin in 2 Nachmischkammern D und dann in eine Beruhigungszone F geleitet, wobei die Durchtrittsgeschwindigkeit in der ersten Nachmischkammer D gleich oder kleiner als in der Hauptmischkammer B und in der zweiten Nachmischkammer D aber größer als in der Beruhigungszone F ist.

Das Reaktionsgemisch durchläuft im Anschluß an jede Nachmischkammer D erst Rückstromwirbelzonen E bevor es in die Beruhigungszone F eintritt. In der Beruhigungszone F wird die Durchtrittsgeschwindigkeit auf 0,2 bis 0,9 m/s gesenkt. Das Mengenverhältnis der beiden in die Hauptmischkammer B eingedüsten Hauptströme der Phosgenlösung beträgt 0,4 zu 1 bis 0,65 zu 1, bevorzugt jedoch 0,55 zu 1.

Die Austrittsgeschwindigkeit der Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung beträgt 30 bis 45 m/s und die Austrittsgeschwindigkeit der Phosgenlösung 20 bis 35 m/s. Die Geschwindigkeit in der ersten Nachmischkammer D stimmt mit der in der Hauptmischkammer B überein und beträgt in der zweiten Nachmischkammer D das 0,6- bis 0,7fache der in der ersten Nachmischkammer D. Die Geschwindigkeit in der Beruhigungszone F beträgt 0,33 bis 0,75 m/s.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren findet eine 2stufige Vermischung statt, wobei eine intensive Rückvermischung erfolgt sowie die Ausbildung von „Totwassergebieten“ gewährleistet wird.

Nach Verlassen der Beruhigungszone F wird das Reaktionsgemisch auf für die Heißphosgenierung übliche Weise schrittweise auf einen Druck um 2 MPa entspannt, dabei auf die Temperatur von vorzugsweise 423 K abgekühlt und nachfolgend zu verkaufsfähigem Polyisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat aufgearbeitet.

Die mit der Erfindung erzielten Effekte sind überraschend. Bekannt ist, daß bei Temperaturen größer 400 K das Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch mit Polyisocyanaten und/oder Carbamoylchlorid spontan unter Bildung von Harnstoff, d. h. störenden hochviskosen bzw. festen Nebenprodukten, reagiert. Bekannt ist ferner, daß bei Temperaturen größer 400 K die Ausgangsprodukte Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch und Phosgen ebenfalls spontan miteinander unter Bildung von Carbamoylchlorid bzw. Isocyanat reagieren. Um die Bildung der störenden hochviskosen bzw. festen Harnstoffe zu unterdrücken, schreibt der Stand der Technik daher zwingend vor, ständig mit einem stöchiometrischen Überschuß an Phosgen bezogen auf das eingesetzte Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch zu arbeiten und bei der sowie im Anschluß an die Vermischung der Ausgangskomponenten eine Rückvermischung mindestens so lange auszuschließen, bis das Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch mit dem Phosgen vollständig reagiert hat.

Im Widerspruch zum Stand der Technik wird erfindungsgemäß die über die Zuführungseinrichtung A in die Hauptmischkammer B eingedüste Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung in der ersten Stufe mit einer so geringen Menge Phosgenlösung vorvermischt, daß das Volumenverhältnis der beiden Lösungen lediglich 1 zu 1 beträgt. Die Hauptmenge der Phosgenlösung wird dem Reaktionsgemisch erst stromabwärts zugeetzt. Gleichzeitig werden mit Hilfe der Rückmischeinrichtung C, in Form einer Stauscheibe in der und unmittelbar im Anschluß an die Hauptmischkammer B überraschenderweise erforderliche Rückvermischzonen einschließlich der überraschenderweise erforderlichen zugehörigen „Totwassergebiete“ ausgebildet.

Es war zu erwarten, daß unter so extremen Bedingungen das in die Hauptmischkammer B eingedüste Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch bei dem erfindungsgemäß vorgegebenen örtlichen Phosgenunterschuß mit dem dort bzw. in den Nachmischkammern D in erheblichen Konzentrationen vorhandenen Carbamoylchlorid und Isocyanat bevorzugt zu Harnstoff bzw. störenden hochviskosen und festen Nebenprodukten reagieren würde.

Erfindungsgemäß wird für das vorgeschlagene Verfahren solch eine Vorrichtung eingesetzt, die bekannterweise aus einer einseitig verschlossenen, zylindrisch geformten Reaktionskammer besteht, an deren verschlossener Seite

Einspeisevorrichtungen in die Kammer einmünden. Dabei ist die Achse der für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmten Einspeisevorrichtung zentral in Richtung der Längsachse der Reaktionskammer angeordnet. Die Austrittsquerschnitte der Einspeisevorrichtungen, die für die Phosgenzuführung bestimmt sind, liegen in der gleichen Ebene wie die Zylinderwand der Reaktionskammer.

Erfindungsgemäß besteht die Reaktionskammer aus einer Hauptmischkammer B, deren Verhältnis Durchmesser zu Länge 1 zu 1 bis 1 zu 2 beträgt. Als Einspeisevorrichtungen für die Ausgangskomponenten werden Düsen eingesetzt. Des weiteren sind 5 Zuführungseinrichtungen A vorhanden, wobei eine für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung und 4, die symmetrisch paarweise angeordnet sind, für die Phosgenlösung bestimmt sind.

Die Zuführungseinrichtung A besteht jeweils aus einer geraden Rohrleitung mit unmittelbar angeschlossener Düse, wobei der Durchmesser der Rohrleitung das 2- bis 5fache des freien Düsenquerschnittes beträgt und die Länge der Rohrleitung mindestens dem 6fachen ihres Durchmessers entspricht. Die Achsen von 2 Düsen, die für die Phosgenlösung bestimmt sind, sind diametral das 0,1- bis 0,2fache stromaufwärts oberhalb und die Achsen der zwei anderen Düsen sind diametral um 90° zu den erstgenannten versetzt das 0,1- bis 0,2fache des Durchmessers der Hauptmischkammer B stromabwärts unterhalb der Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, angeordnet.

Die Achsen der 2 Düsen, die für den mengenmäßig kleineren Hauptstrom der Phosgenlösung bestimmt sind, sind diametral vorzugsweise 0,15d oberhalb und die Achsen der 2 anderen Düsen sind diametral um 90° zu den erstgenannten versetzt, vorzugsweise 0,15d unterhalb der Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, angeordnet. Die Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, ragt das 0,3- bis 0,7fache des Durchmessers d der Hauptmischkammer B in die Hauptmischkammer B hinein. Die Hauptmischkammer B ist an der Austrittsseite durch eine Rückmischeinrichtung C, die aus einer Stauscheibe mit einer symmetrisch angeordneten freien Öffnung von 0,25 bis 0,75d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer B, besteht, teilweise verschlossen.

An die Hauptmischkammer B sind 2 zwischen der Rückmischeinrichtung C und der Beruhigungszone F angeordnete, gerade oder gebogene zylindrische Nachmischkammern D angeschlossen. Dabei besitzen die erste Nachmischkammer D ein Durchmesser-Längen-Verhältnis von 1 zu 1 bis 1 zu 10 und einen Durchmesser von 1 bis 1,25d, bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer B, und die nachfolgende Nachmischkammer D ein Durchmesser-Längen-Verhältnis größer 1 zu 10 sowie einen Durchmesser kleiner als die Beruhigungszone F, jedoch größer als den der vorgeschalteten Nachmischkammer D. Den Nachmischkammern D sind unmittelbar Rückstromwirbelzonen E, die aus querschnittsverändernden Elementen bestehen, und eine Beruhigungszone F, bestehend aus einem Rohr mit einem Durchmesser-Längen-Verhältnis von 1 zu 50 bis 1 zu 200 und einem Durchmesser von 1,6 bis 4d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer B, angeschlossen. Die Hauptmischkammer B hat das Verhältnis Durchmesser zu Länge von 1 zu 1,65.

Die Austrittsöffnung der Düse, die für die Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemischlösung bestimmt ist, ragt 0,65d, bezogen auf die Eintrittsseite, in die Hauptmischkammer B hinein.

Die freie Öffnung der Stauscheibe beträgt 0,5d, bezogen auf den mittleren Durchmesser d der Hauptmischkammer B.

Die Durchmesser der 2 in gleicher Ebene angeordneten Düsen für die Phosgenlösung besitzen jeweils den gleichen Durchmesser. Die erste, unmittelbar an die Rückmischeinrichtung C anschließende Nachmischkammer D hat den gleichen Durchmesser wie die Hauptmischkammer B und das Durchmesser-Längen-Verhältnis beträgt 1 zu 2,5. Die zweite Nachmischkammer D hat ein Durchmesser-Längen-Verhältnis 1 zu 32 und einen Durchmesser von 1,25d, bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer B.

Bei einem Durchmesser von 2d bezogen auf den Durchmesser d der Hauptmischkammer B beträgt das Durchmesser-Längen-Verhältnis der Beruhigungszone F 1 zu 75.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung wird im Unterschied zum Stand der Technik die an sich bereits wirtschaftlich arbeitende Heißphosgenierung von Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch ökonomisch entscheidend dadurch aufgewertet, daß in den Anlagen zur Polyisocyanatproduktion und Polyisocyanataufbereitung keine Feststoffe gebildet oder abgeagert werden und keine dem Stand der Technik der Heißphosgenierung entsprechenden typischen Korrosionsschäden auftreten, die in relativ kurzen Abständen zur Außerbetriebnahme zwecks Reinigung bzw. Behebung von Korrosionsschäden der Anlage zwingen. Der Rhythmus der Anlagenstillstände und der damit verbundenen Produktionsausfälle wird vielmehr durch die obligatorischen Kontroll- und Wartungsarbeiten bestimmt, wie sie für Produktionsanlagen üblich sind, in denen derartig hochtoxische Produkte zirkulieren.

Abweichend vom Stand der Technik wird erfindungsgemäß ferner die Reaktion des Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisches mit dem Phosgen sowohl in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Unterdrückung von Nebenreaktionen verbessert. Damit sind Voraussetzungen gegeben, den Durchsatz in vorgegebenen Reaktionsvolumina von z. B. bestehenden Produktionsanlagen gegenüber dem Stand der Technik zu erhöhen und solche Polyisocyanate zu erzeugen, die bei der kurzzeitigen Erhitzung keine Feststoffe und/oder störende hochviskose Nebenprodukte bilden.

Es war nicht zu erwarten, daß die Phosgenierung des Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisches am Austritt der Beruhigungszone F beendet ist und daß für die den Stand der Technik entsprechende stufenweise Entspannung des Reaktionsgemisches auf einen Druck um 2 MPa und ca. 423 K weniger als 5 bis 20 Minuten benötigt werden.

Die Erfindung wird mit den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Ausführungsbeispiel 1

3,0 bis 3,4 m/h Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzenlösung, bestehend aus 34 bis 36 Masseanteile in % Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch, das 50,4 bis 51,1 Masseanteile in % Diaminodiphenylmethan enthält und 64 bis 66 Masseanteile in % Monochlorbenzen, auf 423 K erhitzt und 9,0 bis 10,2 m/h Phosgen/Monochlorbenzenlösung, bestehend aus 66 bis 70 Masseanteile in % Phosgen, 30 bis 34 Masseanteile in % Monochlorbenzen, auf 414 K erhitzt, werden in der erfindungsgemäßen Vorrichtung gemäß Figur 1, die folgende Abmessungen besitzt, bei 3,1 MPa zur Reaktion gebracht:

#### **Zuführungseinrichtungen A mit Düsen**

Für Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzenlösung Länge 228 mm, Durchmesser 20 mm, Düsendurchmesser 5,5 mm.

Für die Phosgen/Monochlorbenzenlösung:

2 Zuführungseinrichtungen diametral 6 mm oberhalb vom Austrittsquerschnitt der Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzendüse, Länge 168 mm, Durchmesser 15 mm, Düsendurchmesser 5,1 mm.

2 Zuführungseinrichtungen diametral 6 mm unterhalb vom Austrittsquerschnitt der Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzendüse, Länge 210 mm, Durchmesser 20 mm, Düsendurchmesser 6,9 mm.

#### **Hauptmischkammer B**

Durchmesser 40 mm, Länge 66 mm

Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzenlösung:

Austrittsquerschnitt 26 mm von der Eintrittsseite der Hauptmischkammer B entfernt.

Phosgen/Monochlorbenzenlösung:

2 Düsen diametral 6 mm oberhalb und 2 Düsen diametral 6 mm unterhalb vom Austrittsquerschnitt der Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzendüse entfernt.

#### **Rückmischrichtung C**

Freier Querschnitt, Durchmesser 20 mm

#### **Erste Nachmischkammer D**

Durchmesser 40 mm, Länge 100 mm

#### **Zweite Nachmischkammer D**

Durchmesser 50 mm, Länge 1600 mm

#### **2 Rückstromwirbelzonen E**

Durchmesser-Veränderung 40/34/40 mm auf 50/44/50 mm unmittelbar im Anschluß an die erste Nachmischkammer D sowie 50/44/50 mm auf 80/74/80 mm im Anschluß an die zweite Nachmischkammer D

#### **Beruhigungszone F**

Durchmesser 84 mm, Länge 6000 mm

Entsprechend dem bekannten Stand der Technik der Heißphosgenierung wird das die Beruhigungszone F verlassende Reaktionsgemisch schrittweise von 3,1 MPa und 423 K auf 2,2 MPa und 418 K entspannt und nachfolgend durch Destillation vom gebildeten Chlorwasserstoff, von überschüssigem Phosgen und Monochlorbenzen getrennt sowie abschließend zu verkaufsfähigen Polyisocyanatqualitäten aufgearbeitet.

#### **Ausführungsbeispiel 2**

Es wird die erfindungsgemäße Vorrichtung gemäß Figur 1 mit den im Ausführungsbeispiel 1 genannten Abmessungen verwendet. 3,35 bis 3,75 m/h Diaminodiphenylmethan/Polyamin/Monochlorbenzenlösung, bestehend aus 35 bis

38 Masseanteilen in % Diaminodiphenylmethan-Polyamin-Gemisch, das 68,7 bis 71,2 Masseanteile in % Diaminodiphenylmethan enthält, 62 bis 65 Masseanteile in % Monochlorbenzen, auf 423 K erhitzt und 10,1 bis 11,2 m/h Phosgen/Monochlorbenzenlösung, bestehend aus 66 bis 70 Masseanteilen in % Phosgen, 30 bis 34 Masseanteile in % Monochlorbenzen, auf 414 K erhitzt, werden bei 2,9 bis 3,2 MPa zur Reaktion gebracht.

Bei der dem Stand der Technik entsprechenden thermischen Nachbehandlung der nach Ausführungsbeispiel 1 bzw. Ausführungsbeispiel 2 hergestellten Polyisocyanate im Bereich von 498 bis 507 K über 25 bis 30 Minuten kommt es zu keinem erkennbaren Viskositätsanstieg bzw. zur Bildung von Feststoffen.

Bei obligatorischem Stillstand zwecks Revision und Kontrolle der Anlage nach durchgehendem 199- bzw. unmittelbar anschließendem 131-tägigem Betrieb werden keinerlei den Produktionsablauf beeinträchtigende Feststoffablagerungen und keine Korrosionserscheinungen festgestellt. Die Ausbeute an Polyisocyanat beträgt gemäß der Ausführungsbeispiele 1 und 2 je 100%.

300168

Figur 1  
-7-

